

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003568

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-060245
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 3月 4日
Date of Application:

出願番号 特願 2004-060245
Application Number:

パリ条約による外國への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2004-060245

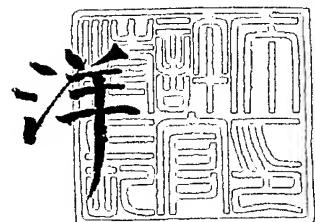
出願人 TDK株式会社
Applicant(s):



2005年 4月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特 2005-3030849

【書類名】 特許願
【整理番号】 99P07078
【提出日】 平成16年 3月 4日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01F 1/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 皆地 良彦
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 伊藤 昇
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 長岡 淳一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 倉澤 俊佑
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 村瀬 琢
【特許出願人】
 【識別番号】 000003067
 【氏名又は名称】 TDK株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100100077
 【弁理士】 大場 充
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 085823
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

主成分がモル比で $Sr(1-x)Ba_xFe^{2+a}Fe^{3+b}O_{27}$
 (ただし、 $0.03 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$)
) で表されることを特徴とするフェライト磁性材料。

【請求項2】

六方晶W型フェライトが主相をなすことを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

【請求項3】

副成分としてCa成分及びSi成分の1種又は2種を $CaCO_3$ 、 SiO_2 換算で、 $CaCO_3 : 0 \sim 3.0\text{wt\%}$ 、 $SiO_2 : 0.2 \sim 1.4\text{wt\%}$ を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のフェライト磁性材料。

【請求項4】

前記フェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のフェライト磁性材料。

【請求項5】

前記フェライト焼結磁石は、平均結晶粒径が $0.6\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項4に記載のフェライト磁性材料。

【請求項6】

Sr 及び Ba を含む六方晶W型フェライトを磁性相として含み、平均結晶粒径が $0.6\mu m$ 以下の焼結体からなることを特徴とするフェライト焼結磁石。

【請求項7】

保磁力 (HcJ) が $3000Oe$ 以上、残留磁束密度 (B_r) が $4600G$ 以上、角型比 ($H_k \cdot HcJ$) が 85% 以上であることを特徴とする請求項6に記載のフェライト焼結磁石。

【請求項8】

$Ba/Sr + Ba$ (モル比) が、 $0.03 \sim 0.80$ であることを特徴とする請求項6又は7に記載のフェライト焼結磁石。

【請求項9】

Sr 、 Ba 及び Fe を含む原料粉末混合物を仮焼きする工程 (a) と、
 前記工程 (a) で得られた仮焼体を粗粉碎する工程 (b) と、
 前記工程 (b) で得られた粗粉末を所定粒度まで微粉碎する工程 (c) と、
 前記工程 (c) で得られた微粉末を磁場中で成形する工程 (d) と、
 前記工程 (d) で得られた成形体を焼成して六方晶W型フェライトを磁性相とする焼結体を得る工程 (e) と、
 を備えることを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項10】

前記仮焼きする工程 (a) 以降、前記磁場中で成形する工程 (d) 以前に、 Sr 及び/ Ba を含む粉末を添加することを特徴とする請求項9に記載のフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項11】

前記微粉碎する工程 (c) は、
 前記粗粉末を所定粒度まで粉碎する第1の微粉碎工程と、
 前記第1の微粉碎工程で得られた粉碎粉末を酸素濃度が 10v o l\% 以下の雰囲気において所定時間、所定温度に保持する粉末熱処理工程と、
 前記粉末熱処理工程を経た粉碎粉末を所定粒度まで粉碎する第2の微粉碎工程と、を含むことを特徴とする請求項9又は10に記載のフェライト焼結磁石の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】フェライト磁性材料、フェライト焼結磁石及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はハードフェライト材料、特に六方晶W型フェライト磁石に好適に用いることのできるフェライト磁性材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、 $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ に代表されるマグネットプランバイト型六方晶フェライト、つまりM型フェライトがフェライト焼結磁石の主流をなしてきた。このM型フェライト磁石については、フェライト結晶粒径を単磁区粒径に近づけること、フェライト結晶粒を磁気異方性方向に揃えること及び高密度化することを主眼に高性能化の努力が続けられてきた。その努力の結果、M型フェライト磁石の特性はその上限に近づいており、飛躍的な磁気特性の向上を望むのは難しい状況にある。

【0003】

M型フェライト磁石を凌駕する磁気特性を示す可能性をもつフェライト磁石として、W型のフェライト磁石が知られている。W型フェライト磁石はM型フェライト磁石より飽和磁化 ($4\pi I_s$) が10%程度高く、異方性磁界が同程度である。特許文献1（特表2000-501893号公報）には、 $SrO \cdot 2(FeO) \cdot n(Fe_2O_3)$ であり、nが7.2～7.7を満足する組成からなり、焼結体の平均結晶粒径が $2\mu m$ 以下、(BH)_{max}が5MGoe以上のW型フェライト磁石が開示されている。

また、特許文献2（特開平11-251127号公報）には、従来のM型フェライトを越える最大エネルギー積を有し、かつ従来とは異なる組成のW型フェライト磁石として、基本組成が原子比率で $MO \cdot xFeO \cdot (y-x/2)Fe_2O_3$ (M はBa、Sr、Pb、Laの内の1種または2種以上)、 $1.7 \leq x \leq 2.1$, $8.8 \leq y \leq 9.3$ で表されることを特徴とするフェライト磁石が開示されている。特許文献2に開示された $SrO \cdot 2FeO \cdot 8Fe_2O_3$ の組成を有する磁石は、残留磁束密度 (B_r) が4800G、保磁力 (iHc) が3000Oe、最大エネルギー積 ((BH)_{max}) が5.5MGoeの特性を備えている。

【0004】

【特許文献1】特表2000-501893号公報

【特許文献2】特開平11-251127号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

以上のようにW型フェライト磁石は種々検討されているが、より高い磁気特性が得られることが要求されている。特に、保磁力は3000Oe以上の値が得られることが、W型フェライトの実用化にとって重要である。もちろんその場合、残留磁束密度の低下を伴うことを避けなければならない。つまり、保磁力及び残留磁束密度の両者が高いレベルで兼備していることが、W型フェライトの実用化に不可欠である。

【0006】

本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、W型フェライトの磁気特性、特に保磁力を向上することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、これまでSrを単独で含む六方晶W型フェライトが検討されてきたものに対して、Sr及びBaを所定の比率で共存させることにより、Sr単独又はBa単独では得ることのできない高い磁気特性が得られることを確認し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、主成分がモル比で $Sr_{(1-x)}Ba_xFe^{2+}aFe^{3+}bO_{27}$ (ただし、 $0.03 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $1.3.5 \leq a+b \leq 18.5$

) で表されることを特徴とするフェライト磁性材料である。

本発明のフェライト磁性材料は、上記組成とすることにより、六方晶W型フェライトが主相をなすことになる。ここで、主相をなすとは、主相比率がモル比で50%以上の場合をいう。

また、本発明のフェライト磁性材料は、副成分としてCa成分及びSi成分の1種又は2種をCaCO₃、SiO₂換算で、CaCO₃：0～3.0wt%、SiO₂：0.2～1.4wt%を含有することが望ましい。

【0008】

本発明によるフェライト磁性材料は、種々の形態で実用に供することができる。具体的には、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石に適用することができる。フェライト焼結磁石に適用する場合、その焼結体の平均結晶粒径が0.6μm以下であると保磁力(HcJ)が30000e以上得られるため望ましい。また、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト磁石粉末に適用することができる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。つまり、本発明によるフェライト磁性材料は、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石を構成することができる。さらに本発明によるフェライト磁性材料は、膜状の磁性相として磁気記録媒体を構成することもできる。

【0009】

本発明によるフェライト焼結磁石は、Sr及びBaを含む六方晶W型フェライトを磁性相として含み、平均結晶粒径が0.6μm以下の焼結体からなる。このフェライト焼結磁石は、保磁力(HcJ)が30000e以上、残留磁束密度(Br)が4600G以上、角型比(Hk/HcJ)が85%以上という優れた特性を有する。この特性は、Ba/Sr+Ba(モル比)が、0.03～0.80である場合に得ることができる。

【0010】

以上の本発明によるフェライト焼結磁石の製造方法として、Sr、Ba及びFeを含む原料粉末混合物を仮焼きする工程(a)と、工程(a)で得られた仮焼体を粗粉碎する工程(b)と、工程(b)で得られた粗粉末を所定粒度まで微粉碎する工程(c)と、工程(c)で得られた微粉末を磁場中で成形する工程(d)と、工程(d)で得られた成形体を焼成して六方晶W型フェライトを磁性相とする焼結体を得る工程(e)と、を備えることを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法を提供する。

【0011】

本発明は、六方晶W型フェライト中にSr及びBaが共存するフェライト磁性材料、特に焼結磁石を得る。そのために原料粉末混合物がSr及びBaを含むが、このSr及び/Baを仮焼き後に添加することもできる。ただし、この仮焼き後におけるSr及び/Baの添加は、磁場中で成形する工程(d)以前に行う必要がある。

【0012】

また本発明の、フェライト焼結磁石の製造方法において、微粉碎する工程(c)は、粗粉末を所定粒度まで粉碎する第1の微粉碎工程と、第1の微粉碎工程で得られた粉碎粉末を酸素濃度が10vol%以下の雰囲気において所定時間、所定温度に保持する粉末熱処理工程と、粉末熱処理工程を経た粉碎粉末を所定粒度まで粉碎する第2の微粉碎工程と、を含むことが磁気特性の向上にとって望ましい。

【発明の効果】

【0013】

以上説明したように、本発明によれば、所定比率でSr及びBaが共存する六方晶W型フェライトを用いることにより、これまで知られているSrを単独で含む六方晶W型フェライトよりも磁気特性、特に保磁力(HcJ)を向上することができる。具体的には、30000e以上の保磁力(HcJ)及び4600kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

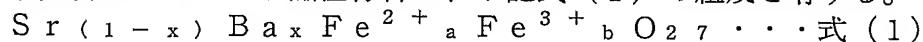
【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、実施の形態に基づいてこの発明を詳細に説明する。

<組成>

本発明のフェライト磁性材料は、下記式(1)の組成を有する。



ただし、 $0.03 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ である。なお、上記式(1)において x 、 a 及び b はそれぞれモル比を表す。

【0015】

本発明のフェライト磁性材料は、Sr及びBaが共存するところに特徴があり、この2つの原子の共存により磁気特性、特に保磁力を向上することができる。保磁力向上の理由は明らかではないが、Sr及びBaが共存することにより焼結体を構成する結晶粒が微細化しており、この結晶粒微細化が保磁力向上に寄与しているものと解される。

上記式(1)において、 x が 0.03 未満又は 0.80 を超えると磁気特性向上効果を享受することができなくなる。そこで本発明では、 x を $0.03 \leq x \leq 0.80$ の範囲とする。

【0016】

上記式(1)において、 Fe^{2+} の割合を示す a は、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ とする。 a が 1.5 未満になると、W相よりも飽和磁化($4\pi I_s$)が低いM相、 Fe_2O_3 (ヘマタイト)相が生成して、飽和磁化($4\pi I_s$)が低下してしまう。一方、 a が 2.1 を超えると、スピネル相が生成して、保磁力(HcJ)が低下してしまう。よって、 a を $1.5 \leq a \leq 2.1$ の範囲とする。 a の好ましい範囲は $1.6 \leq a \leq 2.1$ 、より好ましい範囲は $1.6 \leq a \leq 2.0$ である。

また、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の割合を示す $a+b$ は、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ の範囲とする。 $1.5 \leq a \leq 2.1$ の範囲の時、 $a+b$ が 13.5 未満になると、スピネル相が生成して保磁力(HcJ)が低下する。一方、 $a+b$ が 18.5 を超えると、M相、 Fe_2O_3 (ヘマタイト)相が生成して、飽和磁化($4\pi I_s$)が低下してしまう。よって、 $a+b$ を $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ の範囲とする。 $a+b$ の好ましい範囲は $14 \leq a+b \leq 18$ 、より好ましい範囲は $14 \leq a+b \leq 17$ である。

【0017】

本発明のフェライト磁性材料が焼結磁石として実施される場合、上記式(1)で示される組成の他に、例えば CaCO_3 、 SiO_2 に起因するCa成分及び／又はSi成分を含有することができる。これら成分を含むことにより、保磁力(HcJ)、結晶粒径の調整等を行うことができ、高いレベルで保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を兼備するフェライト焼結磁石を得ることができる。

【0018】

Ca成分、Si成分は CaCO_3 、 SiO_2 換算で、 $\text{CaCO}_3 : 0 \sim 3.0 \text{wt\%}$ 、 $\text{SiO}_2 : 0.2 \sim 1.4 \text{wt\%}$ とすることが好ましい。

SiO_2 が 0.2wt\% 未満では、 SiO_2 の添加効果が不十分である。また、 CaCO_3 が 3.0wt\% を超えると磁気特性低下の要因となるCaフェライトを生成するおそれがある。さらに、 SiO_2 が 1.4wt\% を超えると、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本発明におけるCa成分、Si成分の量は CaCO_3 、 SiO_2 換算で、 $\text{CaCO}_3 : 0 \sim 3.0 \text{wt\%}$ 、 $\text{SiO}_2 : 0.2 \sim 1.4 \text{wt\%}$ とする。 CaCO_3 及び SiO_2 は、各々、 $\text{CaCO}_3 : 0.2 \sim 1.5 \text{wt\%}$ 、 $\text{SiO}_2 : 0.2 \sim 1.0 \text{wt\%}$ の範囲で含むことが望ましく、さらには $\text{CaCO}_3 : 0.3 \sim 1.2 \text{wt\%}$ 、 $\text{SiO}_2 : 0.3 \sim 0.8 \text{wt\%}$ の範囲で含むことが好ましい。

【0019】

本発明によるフェライト焼結磁石は、六方晶W型フェライトを磁性相として含み、この磁性相はSr及びBaを含む。Sr及びBaの両者を含むことにより、結晶粒の平均粒径が $0.6 \mu\text{m}$ 以下という微細な組織を有することができる。そして、このフェライト焼結磁石は、 30000Oe 以上の保磁力(HcJ)、 4600G 以上の残留磁束密度(Br)、 85% 以上の角型比(Hk/HcJ)を備えている。

【0020】

本発明によるフェライト磁性材料の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。また、本発明は、主成分及び副成分以外の成分の含有を排除するものではない。例えば、 Fe^{2+} サイトまたは Fe^{3+} サイトの一部を他の元素で置換することもできる。

【0021】

本発明のフェライト磁性材料は、前述のように、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することができる。

本発明によるフェライト焼結磁石、ボンド磁石は所定の形状に加工され、以下に示すような幅広い用途に使用される。例えば、フューエルポンプ用、パワーウィンド用、A B S (アンチロック・ブレーキ・システム)用、ファン用、ワイパ用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータとして用いることができる。また、F D Dスピンドル用、V T Rキャプスタン用、V T R回転ヘッド用、V T Rリール用、V T Rローディング用、V T Rカメラキャプスタン用、V T Rカメラ回転ヘッド用、V T Rカメラズーム用、V T Rカメラフォーカス用、ラジカセ等キャプスタン用、C D, L D, M Dスピンドル用、C D, L D, M Dローディング用、C D, L D光ピックアップ用等のO A、A V機器用モータとして用いることができる。また、エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサ駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータとしても用いることができる。さらにまた、ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のF A機器用モータとして用いることも可能である。その他の用途としては、オートバイ用発電器、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネットロン管、M R I用磁場発生装置、C D-R O M用クランバ、ディストリビュータ用センサ、A B S用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ、アイソレータ等に好適に使用される。

【0022】

本発明のフェライト磁石粉末をボンド磁石とする場合には、その平均粒径を0. 1~5 μm とすることが望ましい。ボンド磁石用粉末のより望ましい平均粒径は0. 1~2 μm 、さらに望ましい平均粒径は0. 1~1 μm である。

ボンド磁石を製造する際には、フェライト磁石粉末を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中または無磁場中で成形する。バインダとしては、N B R (アクリロニトリルブタジエン)ゴム、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂が好ましい。成形後、硬化を行ってボンド磁石とする。なお、フェライト磁石粉末をバインダと混練する前に、後述する熱処理を施すことが望ましい。

【0023】

本発明のフェライト磁性材料を用いて、磁性層を有する磁気記録媒体を作製することができる。この磁性層は、上述した組成式(1)で表わされるW型のフェライト相を含む。磁性層の形成には、例えば蒸着法、スパッタ法を用いることができる。スパッタ法で磁性層を形成する場合には、本発明によるフェライト焼結磁石をターゲットとして用いることができる。なお、磁気記録媒体としては、ハードディスク、フレキシブルディスク、磁気テープ等が挙げられる。

【0024】

次に、本発明のフェライト磁性材料の好適な製造方法について説明する。本発明のフェライト焼結磁石の製造方法は、配合工程、仮焼き工程、粗粉碎工程、微粉碎工程、磁場中成形工程、成形体熱処理工程及び焼成工程を含む。ここで、微粉碎工程は、第1の微粉碎と第2の微粉碎に分かれ、かつ第1の微粉碎と第2の微粉碎の間に粉末熱処理工程を行う。

。

【0025】

<配合工程>

各原料を秤量後、湿式アトライタ、ボールミル等で1～16時間程度混合、粉碎処理する。原料粉末としては酸化物、または焼結により酸化物となる化合物を用いることができる。なお、以下ではSrCO₃粉末、BaCO₃粉末及びFe₂O₃（ヘマタイト）粉末を用いる例を説明するが、SrCO₃粉末、BaCO₃粉末は炭酸塩として添加する形態のほかに酸化物として添加することもできる。Feについても同様でFe₂O₃以外の化合物として添加することもできる。さらに、Sr、Ba及びFeを含む化合物を用いることも可能である。また、この配合工程において、副成分、つまりCaCO₃粉末、SiO₂粉末を添加することもできる。

各原料の配合比は、最終的に得たい組成に対応させることができるが、本発明はこの形態に限定されない。例えば、SrCO₃粉末、BaCO₃粉末及びFe₂O₃粉末のいずれかを、仮焼き後に添加して最終組成になるように調整してもよい。

【0026】

<仮焼き工程>

配合工程で得られた混合粉末材料を1100～1400℃で仮焼きする。この仮焼きを窒素ガスやアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気中で行うことにより、Fe₂O₃（ヘマタイト）粉末中のFe³⁺が還元されることによりFe²⁺が発生し、W型フェライトが生成される。但し、この段階でFe²⁺の量を十分に確保できなければ、W相の他にM相またはヘマタイト相が存在することになる。なお、W単相のフェライトを得るために、酸素分圧を調整することが有効である。酸素分圧を下げると、Fe³⁺が還元されてFe²⁺が生成しやすくなるからである。

配合工程において副成分をすでに添加している場合には、仮焼体を所定の粒度に粉碎することによりフェライト磁石粉末とすることもできる。

【0027】

<粗粉碎工程>

仮焼体は一般に顆粒状なので、これを粗粉碎することが好ましい。粗粉碎工程では、振動ミル等を用い、平均粒径が0.5～10μmになるまで処理する。ここで得られた粉末を粗粉ということにする。

【0028】

<第1の微粉碎工程>

第1の微粉碎工程では粗粉をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して平均粒径で0.08～0.8μm、好ましくは0.1～0.4μm、より好ましくは0.1～0.2μmに粉碎する。この第1の微粉碎工程は、粗粉をなくすこと、さらには磁気特性向上のために焼結後の組織を微細にすることを目的として行うものであり、比表面積（BET法による）としては20～25m²/gの範囲とするのが好ましい。

粉碎方法にもよるが、粗粉碎粉末をボールミルで湿式粉碎する場合には、粗粉碎粉末200gあたり60～100時間処理すればよい。

なお、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第1の微粉碎工程に先立ってCaCO₃とSiO₂、或いはさらにSrCO₃やBaCO₃等の粉末を添加してもよい。

【0029】

<粉末熱処理工程>

粉末熱処理工程では、第1の微粉碎で得られた微粉を600～1200℃、より好ましくは700～1000℃で、1秒～100時間保持する熱処理を行う。

第1の微粉碎を経ることにより0.1μm未満の粉末である超微粉が不可避的に生じてしまう。超微粉が存在すると後続の磁場中成形工程で不具合が生じることがある。例えば、湿式成形時に超微粉が多いと水抜けが悪く成形できない等の不具合が生じる。そこで、本実施の形態では磁場中成形工程に先立ち熱処理を行う。つまり、この熱処理は、第1の微粉碎で生じた0.1μm未満の超微粉をそれ以上の粒径の微粉（例えば0.1～0.2μmの微粉）と反応させることにより、超微粉の量を減少させることを目的として行うも

のである。この熱処理により超微粉が減少し、成形性を向上させることができる。

【0030】

このときの熱処理雰囲気は、仮焼きで生成した Fe^{2+} が酸化により Fe^{3+} となることを避けるために、非酸化性雰囲気とする。本発明における非酸化性雰囲気とは、窒素ガス、Arガス等の不活性ガス雰囲気を含む。また本発明の非酸化性雰囲気は、10vol%以下の酸素の含有を許容する。この程度の酸素の含有であれば、上記温度での保持において Fe^{2+} の酸化は無視できる程度である。熱処理雰囲気の酸素含有量は、1vol%以下、さらには0.1vol%以下であることが望ましい。

【0031】

<第2の微粉碎工程>

続く第2の微粉碎工程では熱処理された微粉碎粉末をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して $0.8 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ に粉碎する。この第2の微粉碎工程は、粒度調整やネッキングの除去、添加物の分散性向上を目的として行うものであり、比表面積（BET法による）としては $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらには $10 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とするのが好ましい。この範囲に比表面積が調整されると、超微粒子が存在していたとしてもその量は少なく、成形性に悪影響を与えない。つまり、第1の微粉碎工程、粉末熱処理工程及び第2の微粉碎工程を経ることにより、成形性に悪影響を与えることなく、かつ焼結後の組織を微細化するという要求を満足することができる。

粉碎方法にもよるが、ボールミルで湿式粉碎する場合には、微粉碎粉末 200 g あたり $10 \sim 40$ 時間処理すればよい。第2の微粉碎工程を第1の微粉碎工程と同程度の条件で行うと超微粉が再度生成されることになることと、第1の微粉碎工程ですでに所望する粒径がほとんど得られていることから、第2の微粉碎工程は、通常、第1の微粉碎工程よりも粉碎条件が軽減されたものとする。ここで、粉碎条件が軽減されているか否かは、粉碎時間に限らず、粉碎時に投入される機械的なエネルギーを基準にして判断すればよい。

なお、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第2の微粉碎工程に先立って CaCO_3 と SiO_2 、或いはさらに SrCO_3 や BaCO_3 等の粉末を添加してもよい。

【0032】

焼成工程において還元効果を発揮するカーボン粉末を、この第2の微粉碎工程に先立つて添加することができる。カーボン粉末の添加は、W型フェライトを単相に近い状態（または単相）で生成させる上で有効である。ここで、カーボン粉末の添加量（以下、「カーボン量」という）は原料粉末に対して $0.05 \sim 0.7 \text{ wt\%}$ の範囲とする。カーボン量をこの範囲とすることで、後述する焼成工程におけるカーボン粉末の還元剤としての効果を十分に享受することができるとともに、カーボン粉末添加なしの場合よりも高い飽和磁化 (σ_s) を得ることができる。本発明における好ましいカーボン量は $0.1 \sim 0.65 \text{ wt\%}$ 、より好ましいカーボン量は $0.15 \sim 0.6 \text{ wt\%}$ である。なお、添加するカーボン粉末としては、カーボンブラック等の公知の物質を用いることができる。

【0033】

本発明においては、添加されたカーボン粉末が成形体中で偏析するのを抑制するために、一般式 $\text{C}_n(\text{OH})_n\text{H}_{n+2}$ で表される多価アルコールを添加することが好ましい。ここで、上記一般式において、炭素数 n は4以上とする。炭素数 n が3以下であると、カーボン粉末の偏析抑制効果が不十分となる。炭素数 n の好ましい値は $4 \sim 100$ 、より好ましくは $4 \sim 30$ 、さらに好ましくは $4 \sim 20$ 、より一層好ましくは $4 \sim 12$ である。多価アルコールとしてはソルビトールが望ましいが、2種類以上の多価アルコールを併用してもよい。また、本発明で用いる多価アルコールに加えて、他の公知の分散剤をさらに使用してもよい。

【0034】

上記した一般式は、骨格がすべて鎖式であってかつ不飽和結合を含んでいない場合の式である。多価アルコール中の水酸基数、水素数は一般式で表される数よりも多少少なくてよい。上記一般式において、飽和結合に限らず不飽和結合を含んでいてもよい。また基

本骨格は鎖式であっても環式であってもよいが、鎖式であることが好ましい。また水酸基数が炭素数nの50%以上であれば、本発明の効果は実現するが、水酸基数が多いほうが好ましく、水酸基数と炭素数とが一致することが最も好ましい。この多価アルコールの添加量としては、添加される粉末に対して0.05~5.0wt%、好ましくは0.1~3.0wt%、より好ましくは0.3~2.0wt%とすればよい。なお、添加した多価アルコールのほとんどは磁場中成形工程後に行われる成形体熱処理工程で分解除去される。成形体熱処理工程において分解除去されずに残存した多価アルコールについても、続く焼成工程で分解除去される。

【0035】

<磁場中成形工程>

磁場中成形工程は乾式成形又は湿式成形のいずれでも行うことができるが、磁気的配向度を高くするためには、湿式成形で行うことが好ましい。よって、以下では湿式成形用スラリの調製について説明した上で、続く磁場中成形工程の説明を行う。

【0036】

湿式成形を採用する場合は、第2の微粉碎工程を湿式で行い、得られたスラリを濃縮して湿式成形用スラリを調製する。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行えばよい。この際、フェライト磁石粉末が湿式成形用スラリ中の30~80wt%を占めることが好ましい。また、分散媒としての水には、グルコン酸（塩）、ソルビトール等の界面活性剤を添加することが好ましい。次いで、湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は0.1~0.5ton/cm²程度、印加磁場は5~15kOe程度とすればよい。なお、分散媒は水に限らず、非水系のものでもよい。非水系の分散媒を用いる場合には、トルエンやキシレン等の有機溶媒を用いることができる。非水系の分散媒として、トルエンまたはキシレンを用いる場合には、オレイン酸等の界面活性剤を添加することが好ましい。

【0037】

<成形体熱処理工程>

本工程では、成形体を100~450℃、より好ましくは200~350℃の低温で、1~4時間保持する熱処理を行う。この熱処理を大気中で行うことにより、Fe²⁺の一部が酸化されてFe³⁺になる。つまり、本工程では、Fe²⁺からFe³⁺への反応をある程度進行させることにより、Fe²⁺量を所定量に制御するのである。

【0038】

<焼成工程>

続く焼成工程では、成形体を1100~1270℃、より好ましくは1160~1240℃の温度で0.5~3時間保持して焼成する。焼成雰囲気は、仮焼き工程と同様の理由により、非酸化性雰囲気中にて行う。また、本工程において、第2の微粉碎工程に先立つて添加したカーボン粉末が消失する。

【0039】

以上の工程を経ることにより、本発明のW型フェライト焼結磁石を得ることができる。このW型フェライト焼結体によれば、4600G以上、さらには4650G以上の残留磁束密度(B_r)を得ることができる。また、30000Oe以上、さらには33000Oe以上の保磁力(H_{cJ})を得ることができる。また、本発明は得られたW型フェライト焼結磁石を粉碎してフェライト磁石粉末として用いることもできる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。

【0040】

以上、フェライト焼結磁石の製造方法について説明したが、フェライト磁石粉末を製造する場合も同様の工程を適宜採用することができる。本発明によるフェライト磁石粉末は、仮焼体から作製する場合と、焼結体から作製する場合の2つのプロセスにより作製することができる。

仮焼体から作製する場合には、CaCO₃及びSiO₂を仮焼き工程の前に添加する。CaCO₃及びSiO₂を添加して得られた仮焼体は、粗粉碎、粉末熱処理、微粉碎が施

されてフェライト磁石粉末となる。このフェライト磁石粉末には、上述した熱処理を施した後にフェライト磁石粉末として実用に供することができる。例えば、粉末熱処理が施されたフェライト磁石粉末を用いてボンド磁石を作製する。このフェライト磁石粉末には、ボンド磁石のみに供されるものではなく、フェライト焼結磁石作製に供することもできる。したがって、フェライト焼結磁石の製造工程中に、フェライト磁石粉末が製造されているということもできる。ただし、ボンド磁石に用いる場合とフェライト焼結磁石に用いる場合とでは、その粒度が異なる場合がある。

【0041】

フェライト焼結磁石からフェライト磁石粉末を作製する場合には、焼成工程の前のいずれかの段階で CaCO_3 及び SiO_2 を添加すればよい。上述した工程により得られたフェライト焼結磁石を適宜粉碎することによりフェライト磁石粉末を作製することができる。

以上のとおりであり、フェライト磁石粉末としては、仮焼き粉末、仮焼き及び焼成を経た後に粉碎された粉末、仮焼き後に粉碎した後、熱処理された粉末、の形態を包含している。

【実施例1】

【0042】

まず、原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末（1次粒子径：0.3 μm ）、 SrCO_3 粉末（1次粒子径：2 μm ）及び BaCO_3 粉末（1次粒子径：0.05 μm ）を準備した。この原料粉末を表1の配合組成となるように秤量した後、湿式アトライタで2時間混合、粉碎した。

次いで、仮焼きを行った。仮焼きは管状炉を用い、 N_2 ガス雰囲気中で1時間保持する条件で行った。なお、加熱保持温度は、1300°Cとし、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は5°C/分とした。

次いで、振動ミルにより解碎を行った。振動ミルによる解碎は、仮焼体220gについて10分間処理するというものであった。

【0043】

次の微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎は粗粉碎粉末210gに対して水400mlを添加して88時間処理するというものである。

第1の微粉碎後に、微粉碎粉末を N_2 ガス雰囲気中、800°Cで10分、1時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は5°C/分とした。

続いて、ボールミルを用いて湿式粉碎する第2の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第2の微粉碎前に、上記熱処理がなされた微粉碎粉末に対し SiO_2 粉末（1次粒子径：0.01 μm ）を0.6wt%、 CaCO_3 粉末（1次粒子径：1 μm ）を0.7wt%、 SrCO_3 粉末（1次粒子径：2 μm ）を0.7wt%、カーボン粉末（1次粒子径：0.05 μm ）を0.4wt%それぞれ添加するとともに、多価アルコールとしてソルビトール（1次粒子径：10 μm ）を1.2wt%添加した。

【0044】

第2の微粉碎を施して得られたスラリを遠心分離器で濃縮し、濃縮された湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界（縦磁場）は12kOe（1000kA/m）であり、成形体は直径30mm、高さ15mmの円柱状である。なお、いずれの成形においても不具合が生じなかった。この成形体を大気中にて300°Cで3時間熱処理した後、窒素中で昇温速度5°C/分、最高温度1190°Cで1時間焼成して焼結体を得た。得られた焼結体の組成を理学電機（株）の蛍光X線定量分析装置SIMULTIX 3550を用いて測定した。

【0045】

次いで、得られた焼結体について、保磁力（HcJ）、残留磁束密度（Br）及び角型比（Hk/HcJ）を測定した。その結果を表1に示す。なお、保磁力（HcJ）及び残留磁束密度（Br）は、得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場25kOe

のB-Hトレーサを用いて評価した。また、H_kは、磁気ヒステリシスループの第2象限において磁束密度が残留磁束密度(B_r)の90%になるときの外部磁界強度である。H_kが低いと、高い最大エネルギー積が得られない。H_k/H_{cJ}は、磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第2象限における角張りの度合い表す。測定の結果を表1に示す。

【0046】

得られた焼結体の平均結晶粒径を測定した。その結果を表1に示す。表1に示すように、なお、平均結晶粒径の測定は以下のとおりとした。焼結体A面(a軸とc軸が含まれる面)を鏡面研磨後酸エッティングし、SEM(走査型電子顕微鏡)写真を撮影し、個々の粒子を認識した後、画像解析により個々の粒子の重心を通る最大径を求め、それを焼結体粒径とした。そして、平均結晶粒径は1試料あたり100個程度の結晶粒について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値とした。

【0047】

得られた焼結体の相状態をX線回折により同定した。その結果を表1に示す。すべての焼結体はM相を含んでいたが、モル比で5~20%程度であった(表1の「W+M」)。なお、X線回折の条件は以下のとおりである。

X線発生装置: 3 kW

管電圧: 45 kV

管電流: 40 mA

サンプリング幅: 0.02 deg

走査速度: 4.00 deg/min

発散スリット: 1.00 deg

散乱スリット: 1.00 deg

受光スリット: 0.30 mm

【0048】

【表1】

No.	配合組成			組成分析値			H _{cJ} [Oe]	Br [G]	H _k /H _{cJ} [%]	平均結晶粒径 [μm]	相状態
	a+b	a	x	a+b	a	x					
1	18	1.7	0	16.8	1.7	0	2845	4592	79.08	0.628	W+M
2			0.05			0.047	3007	4627	85.04	0.544	W+M
3			0.1			0.093	3187	4629	85.31	0.494	W+M
4			0.2			0.19	3388	4702	85.77	0.490	W+M
5			0.3			0.28	3406	4699	90.81	0.469	W+M
6			0.4			0.37	3376	4705	86.99	0.487	W+M
7			0.5			0.47	3315	4663	86.72	0.489	W+M
8			0.6			0.56	3251	4660	86.92	0.498	W+M
9			0.7			0.65	3184	4631	86.81	0.511	W+M
10			0.8			0.75	3103	4615	86.31	0.513	W+M
11			0.9			0.84	3010	4575	86.11	0.547	W+M
12			1			0.93	2889	4532	85.62	0.602	W+M

a, a+b, x: Sr_(1-x)Ba_xFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇

【0049】

図1にSr_(1-x)Ba_xFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇におけるxと保磁力(H_{cJ})の関係を、図2にSr_(1-x)Ba_xFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇におけるxと残留磁束密度(B_r)の関係を示す。また、図3にSr_(1-x)Ba_xFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇におけるxと平均結晶粒径の関係を示す。

図1及び図2に示すように、xが大きくなる、つまりSrを置換するBaの量が多くなるにつれて保磁力(H_{cJ})及び残留磁束密度(B_r)が向上することがわかる。ただし

、保磁力（H_cJ）及び残留磁束密度（B_r）の向上の効果にはピークが存在している。以上の結果より、本発明では、xを0.03≤x≤0.8とする。

ところで、図3に示すように、Srの一部をBaで置換することにより、結晶粒が微細化されることがわかる。そして、結晶粒の微細化効果の傾向が、保磁力（H_cJ）の向上効果の傾向と合致していることから、保磁力（H_cJ）の向上効果は、この結晶粒が微細化に起因するものと解される。

【実施例2】

【0050】

第2の微粉碎時に、カーボン粉末（1次粒子径：0.05μm）を0.4wt%、ソルビトール（1次粒子径：10μm）を1.2wt%添加するとともに、表2に示す化合物を添加した以外は、実施例1のNo.5と同様の条件で焼結体を作製し、さらに実施例1と同様にして保磁力（H_cJ）、残留磁束密度（B_r）及び角型比（H_k/H_cJ）を測定した。その結果を表2に示す。また、得られた焼結体について、実施例1と同様に組成分析を行った。その結果を表3に示す。

【0051】

表2及び表3に示すように、本発明のx、a及びa+bの範囲において、第2の微粉碎時の添加物を調整することにより、4600G以上の残留磁束密度（B_r）を有しながら、3500Oeあるいは3600Oe以上の保磁力（H_cJ）を得ることができる。

【0052】

【表2】

No.	第2微粉碎時添加[wt%]				HcJ [Oe]	Br [G]	Hk/HcJ [%]
	SiO ₂	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃			
13	0	0.7	1.4	3473	4606	89.97	
14			1.75	3483	4603	91.5	
15		1.05	1.05	3385	4600	91.37	
16			1.4	3397	4602	90.13	
17		0	1.4	3309	4660	92.53	
18			1.75	3595	4656	92.12	
19			2.1	3736	4647	91.99	
20			2.45	3699	4632	91.24	
21		0.35	0.7	3254	4705	92.19	
22			1.05	3443	4635	92.56	
23			1.4	3626	4660	86.18	
24			1.75	3718	4611	89.08	
25		0.7	0.7	3571	4687	92.74	
26			1.05	3632	4675	91.18	
27			1.4	3711	4660	90.94	
28		1.05	0.7	3586	4702	91.49	
29			1.05	3693	4616	89.68	
30			0	3486	4660	90.53	
31		1.4	0.35	3583	4623	91.57	
32			0.7	3458	4608	88.54	
33			0.7	3180	4635	86.47	
34		0	1.05	3388	4693	88.54	
35			1.4	3486	4678	91.42	
36			1.75	3650	4641	90.73	
37			2.1	3571	4632	85.74	
38			0.7	3376	4656	92.56	
39		0.35	1.05	3534	4663	93.71	
40			1.4	3589	4687	90.55	
41			1.75	3400	4641	88.23	
42			0.7	3614	4666	88.18	
43		0.7	1.05	3638	4687	87.6	
44			1.4	3565	4660	87.65	
45			0.35	3602	4650	93.69	
46		1.05	0.7	3522	4681	94.03	
47			1.4	0.35	3110	4699	86.39
48	0.9	0.35	0.7	1.4	3143	4641	90.76
49		0.7	0.35	1.05	3309	4684	86.88
50			0.7	0.7	3315	4684	90.49
51			1.05	1.05	3498	4629	89.33
52			1.4	1.4	3583	4635	90.7
53			1.05	1.05	3583	4629	92.43

【0053】

【表3】

添加量[wt%]		組成分析値		
SrCO ₃	BaCO ₃	a	a+b	x
0	0.7	17.1	0.3369	
	1.05		0.3522	
	1.4		0.3683	
	1.75		0.3822	
	2.1		0.3994	
	2.45		0.412	
0.35	0.7	16.5	0.3251	
	1.05		0.3416	
	1.4		0.3569	
	1.75		0.3614	
0.7	0.7	16	0.2873	
	1.05		0.3054	
	1.4		0.3204	
	1.75		0.3365	
1.05	0.35	15.8	0.2873	
	0.7		0.3054	
	1.05		0.3204	
	1.4		0.3365	
1.4	0	15.7	0.2617	
	0.35		0.2782	
	0.7		0.2955	

a, a+b, x: Sr_(1-x)Ba_xFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇

【図面の簡単な説明】

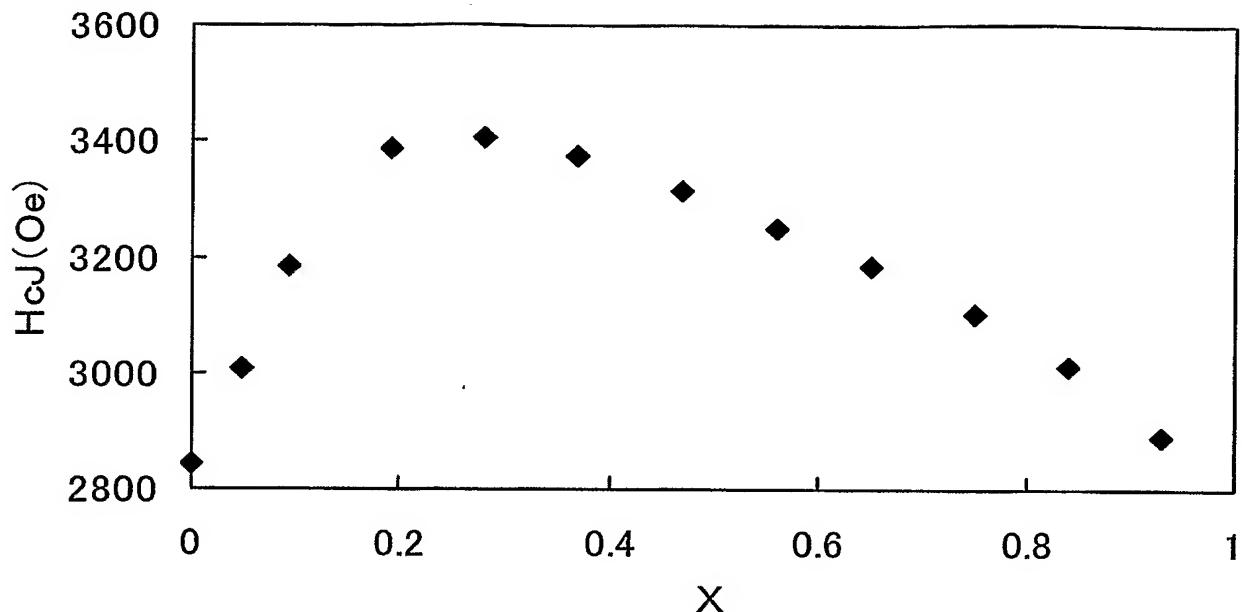
【0054】

【図1】実施例1における、Sr_(1-x)Ba_xFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇のxと保磁力(HcJ)の関係を示すグラフである。

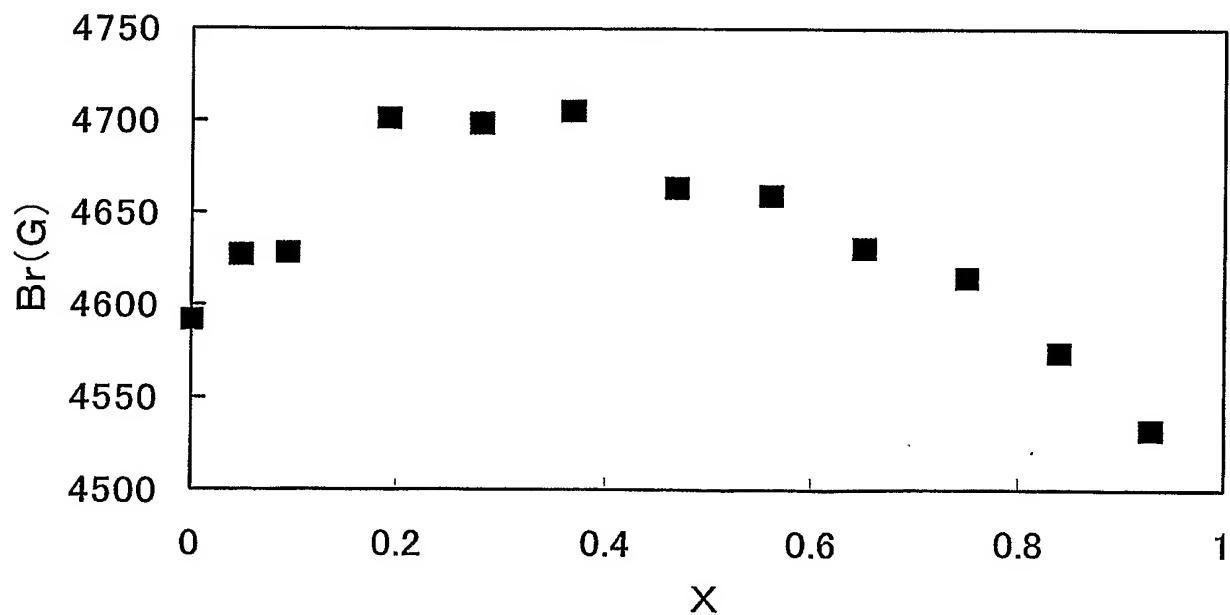
【図2】実施例1における、Sr_(1-x)Ba_xFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇のxと残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

【図3】実施例1における、Sr_(1-x)Ba_xFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇のxと平均結晶粒径の関係を示すグラフである。

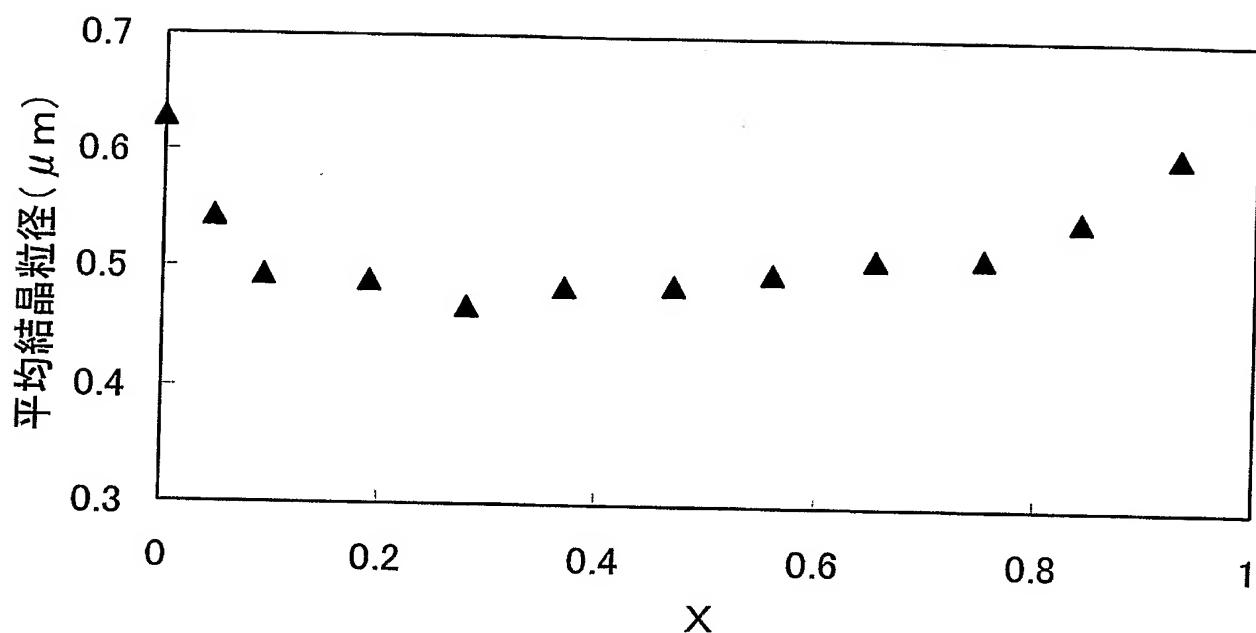
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 W型フェライトの磁気特性、特に保磁力を向上する。

【解決手段】 主成分がモル比で $Sr(1-x)Ba_xFe^{2+}_aFe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、 $0.03 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$) で表されるフェライト磁性材料は、高い保磁力 (HcJ) 及び残留磁束密度 (B_r) を兼備することができる。このフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することができる。フェライト焼結磁石の場合、平均結晶粒径が $0.6 \mu m$ 以下と微細な焼結組織を得ることができる。

【選択図】 図1

特願 2004-060245

出願人履歴情報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 2003年 6月 27日

[変更理由] 名称変更

住所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏名 TDK株式会社